

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 619 137 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93810253.0**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **B01J 2/00, B01J 2/10**

(22) Anmeldetag: **08.04.93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.10.94 Patentblatt 94/41**

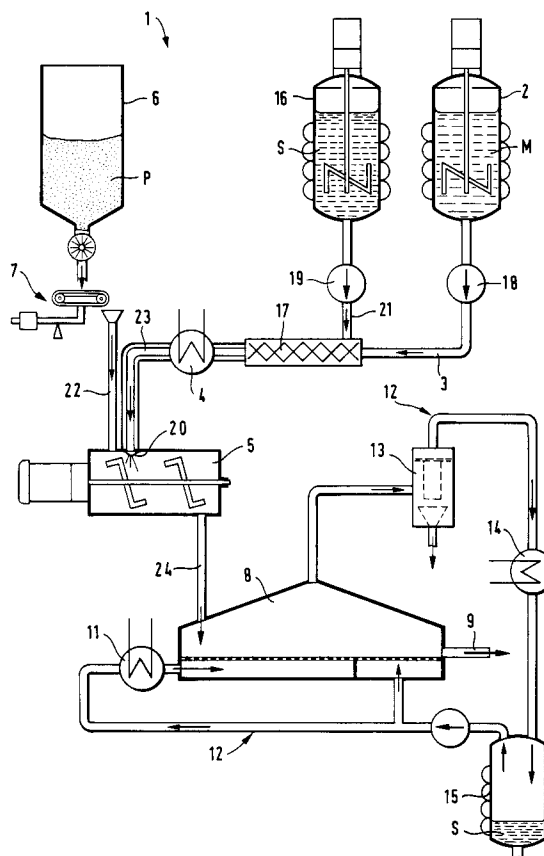
(71) Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel (CH)**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE ES FR IT LI**

(72) Erfinder: **Schneeberger, Ricardo, Dr.**  
**Sägeweg 3,**  
**4147 Aesch (CH)**  
Erfinder: **Horisberger, Hans,**  
**Gartenstrasse 109**  
**4132 Muttenz (CH)**

### (54) Verfahren zur Herstellung feinkörniger Granulate.

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung feinkörniger Granulate wird eine Produkt-Schmelze (M) aus einem Schmelzetank (2) vorzugsweise unterkühlt, und sodann in einem schnelllaufenden Mischer (5) dosiert oder versprüht und dort mit trockenem Pulver, Pulvermischungen oder auch zentrifugiertem und anschliessend gewaschenen Kristallinat (P) aus einem Silo (6) in Kontakt gebracht. Dabei entsteht durch Kristallisation Granulat, welches aus dem schnelllaufenden Mischer (5) ausgetragen und anschliessend in einem Trockner (8), beispielsweise einem Fliessbett- oder Wirbelschichttrockner, getrocknet und/oder gekühlt wird und anschliessend dem Trockner (8) entnommen wird. Vor dem Abkühlen wird die Produkt-Schmelze (M) mit einem Lösungsmittel (S) vermischt, und dadurch ihre Viskosität stark erniedrigt und ihre Benetzungsfähigkeit in Bezug auf das Pulver, das Kristallinat bzw. die Pulvermischungen (P) wesentlich erhöht. Im Anschluss daran wird das Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisch vorzugsweise in den metastabilen Bereich der Löslichkeitskurve unterkühlt, sodass im schnelllaufenden Mischer (5) eine sehr rasche Kristallisation einsetzt. Dabei wird die Temperatur des Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisches derart geregelt, dass das Gemisch am Sprühaustritt (20) im schnelllaufenden Mischer (5) nicht siedet.



EP 0 619 137 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung feinkörniger Granulate gemäss Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Granulaten bekannt. In der US-A-4,578,021 ist ein Granuliertverfahren beschrieben, bei dem eine mit Kristallkeimen versehene unterkühlte Schmelze durch Öffnungen einer gelochten Hohlwalze gepresst wird, in der eine rotierende Anpresswalze vorgesehen ist. Die herausgepressten Tropfen fallen auf ein Kühlband und können dort erstarren bzw. auskristallisieren. Die mit diesem Verfahren erzielbaren Granulate weisen eine relativ grosse Korngrösse auf, die durch die Abmessungen der Öffnungen der Hohlwalze bestimmt sind.

Bei einem anderen bekannten Verfahren zur Herstellung von feinkörnigen Granulaten werden trockenes Pulver, Pulvermischungen oder auch zentrifugiertes und anschliessend gewaschenes Kristallinat in einem schnelllaufenden Mischer mit Produkt-Schmelze vermischt. Die dabei durch Kristallisation entstehenden Granulate werden aus dem schnelllaufenden Mischer ausgetragen und anschliessend in einem Trockner, beispielsweise einem Fließbett- oder Wirbelschichttrockner getrocknet und/oder gekühlt. Zwar können mit diesem Verfahren feine Granulate hergestellt werden, die zwar staubarm jedoch vielfach nicht abriebfest sind. Ausserdem ist das Verfahren nur eingeschränkt anwendbar. Insbesondere Produkte mit hohen Schmelzpunkten oder mit hohen Viskositäten der Produkt-Schmelze können vielfach nach diesem Verfahren bislang nicht granuliert werden, da die Produkt-Schmelze das Pulver, bzw. die Pulvermischung oder das Kristallinat im schnelllaufenden Mischer nicht ausreichend benetzt. Aufgrund der langen Kristallisationszeit kristallisiert die Produkt-Schmelze oft nur unvollständig und es kommt zu Krustenbildung im Mischer und zu Verklumpungen, welche die Leitungen verstopfen können.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von feinen Granulaten bereitzustellen, mit dem weitgehend staubfreie, stabile durchkristallisierte Granulate oder Agglomerate herstellbar sind. Das Verfahren soll auch bei Produkten mit hohen Schmelzpunkten und/oder mit hohen Viskositäten der Produkt-Schmelze anwendbar sein. Das Verfahren soll es erlauben, Produkte aus Mischungen einer beliebigen Anzahl von Komponenten in kleinen Korngrössen zu granulieren.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäss durch ein Verfahren gelöst, welches die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 angeführten Verfahrensschritte umfasst. Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung feinkörniger Granulate wird eine Produkt-Schmelze aus einem Schmelzetank unterkühlt und sodann in einem schnelllaufenden Mischer dosiert oder ver-

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
sprüht und dort mit trockenem Pulver, Pulvermischungen oder auch zentrifugiertem und anschliessend gewaschenen Kristallinat aus einem Silo in Kontakt gebracht. Dabei entsteht durch Kristallisation Granulat, welches aus dem schnelllaufenden Mischer ausgetragen und anschliessend in einem Trockner, beispielsweise einem Fließbett- oder Wirbelschichttrockner, getrocknet und/oder gekühlt wird und anschliessend dem Trockner entnommen wird. Vor dem Abkühlen wird die Produkt-Schmelze mit einem Lösungsmittel vermischt, und dadurch ihre Viskosität stark erniedrigt und ihre Benetzungsfähigkeit in Bezug auf das Pulver, das Kristallinat bzw. die Pulvermischungen wesentlich erhöht. Im Anschluss daran wird das Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisch vorzugsweise in den metastabilen Bereich der Löslichkeitskurve unterkühlt, sodass im schnelllaufenden Mischer eine rasche Kristallisation einsetzt. Dabei wird die Temperatur des Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisches derart geregelt, dass das Gemisch am Sprühaustritt im schnelllaufenden Mischer nicht siedet. Auf diese Weise wird die Viskosität der Produkt-Schmelze deutlich verringert und die Benetzungsfähigkeit der Produkt-Schmelze stark verbessert. Im schnelllaufenden Mischer erfolgt die Kristallisation sehr rasch, und es wird eine Krustenbildung und Verklumpungen vermieden. Bevorzugte Verfahrensvarianten sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche.

Im folgenden wird das erfindungsgemässe Verfahren unter Bezugnahme auf die einzige Figur näher erläutert, welche schematisch eine Granulationsanlage zur Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens zeigt.

Die Granulationsanlage ist gesamthaft mit 1 bezeichnet. Sie umfasst einen Schmelzetank 2, von dem mit Hilfe einer Pumpe 18 eine Produkt-Schmelze M über eine Rohrleitung 3 zu einem Kühler 4 gefördert wird. In dem Kühler wird die Produkt-Schmelze M unterkühlt. Von dem Kühler gelangt sie über eine Rohrleitung 23 zu einem schnelllaufenden Mischer 5. Ein derartiger Mischer dieser Firma ist beispielsweise in dem Firmenprospekt Nr. wd 10.84 Rec.-d-26.30000 M der Firma Gebrüder Lödige Maschinenbau-GmbH, Elsener Str. 7-9, Postfach 2050, D-4790 Paderborn beschrieben. In dem schnelllaufenden Mischer 5 wird die Produkt-schmelze M über Sprühdüsen 20 oder Verteilrohre dosiert oder fein versprüht und kommt dabei in Kontakt mit einem Pulver, einer Pulvermischung oder einem Kristallinat, das zentrifugiert und anschliessend gewaschen wurde, in Verbindung. Das Pulver bzw. Pulvergemisch oder Kristallinat ist in einem Pulversilo 6 gelagert. Eine mit Hilfe einer Abwägeinrichtung 7 abgewogene Menge wird über eine Rohrleitung 22 in den schnelllaufenden Mischer eingebracht. Im Mischer 5 lagern sich

die versprühten Produkt-Schmelzetropfen an das Pulver bzw. das Kristallinat an, welches wie ein Kristallisationskeim wirkt und im allgemeinen eine schnelle Kristallisation auslöst. Das gebildete Granulat wird über eine Rohrleitung 24 zu einem Trockner 8, beispielsweise ein Fließbett- oder ein Wirbelschichttrockner, gefördert und dort getrocknet und/oder gekühlt. Das getrocknete und/oder gekühlte Granulat wird schliesslich über eine Rohrleitung 9 aus dem Trockner 8 entfernt.

Bevor die Produkt-Schmelze M im Kühler 4 unterkühlt wird, wird sie mit einem Lösungsmittel S vermischt, welches mit Hilfe einer Pumpe 19 über eine Rohrleitung 21 aus einem Lösungsmittelank 16 zu einer Mischeinrichtung 17 gefördert wird. Durch die Vermischung der Produkt-Schmelze M mit dem Lösungsmittel S wird die Viskosität der Produkt-Schmelze stark erniedrigt, beispielsweise von etwa 1.000 bis über 100.000 mPas bis auf etwa 30 bis 1.500 mPas verringert. Zugleich wird die Benetzungsfähigkeit der Produkt-Schmelze M in Bezug auf das Pulver, Kristallinat bzw. Pulvergemisch wesentlich erhöht. Das Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisch wird im Kühler 4 vorzugsweise in den metastabilen Bereich der Löslichkeitskurve unterkühlt. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass das versprühte Produkt-Schmelze/Lösungsmittelgemisch im schnelllaufenden Mischer 5 bei Kontakt mit dem Pulver, Pulvergemisch bzw. Kristallinat P sehr rasch kristallisiert. Die Temperatur des Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisches wird vorzugsweise derart geregelt, dass das Gemisch am Sprühaustritt 20 nicht siedet. Es versteht sich, dass dazu die Rohrleitung 23 zwischen dem Kühler 4 und dem schnelllaufenden Mischer 5 geregelt beheizbar ausgebildet ist. Beispielsweise handelt es sich bei der Rohrleitung 23 um ein Doppelmantelrohr, in dem eine temperierbare Heizflüssigkeit zirkuliert.

In der Mischeinrichtung 17 wird kontinuierlich Produkt-Schmelze M mit dem Lösungsmittel S. Um die Lösung zu übersättigen, wird das Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisch unterkühlt. Ausgehend von der Löslichkeitsgleichgewichtstemperatur (an der eine gesättigte Lösung vorliegt) wird das Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisch bis zu 70 °C unterkühlt. Der Grad der Übersättigung steigt dabei mit dem Grad der Unterkühlung.

Bei der Regelung der Temperatur der übersättigten Lösung wird vorzugsweise darauf geachtet, dass die Temperatur der übersättigten Lösung niedriger gehalten wird als die Siedetemperatur des Lösungsmittels. Die Temperatur kann höher gewählt werden, wenn das Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisch bei erhöhtem Druck gemischt und transportiert wird. Dabei zeigt sich auch, dass mit geringeren Mengen an Lösungsmittel S das Auslangen gefunden wird. Vorzugsweise

wird ein Überdruck von etwa 0 bar bis etwa 5 bar eingestellt.

Um zu verhindern, dass aus dem Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisch Lösungsmittel verdampft und Kristallisation einsetzt, die zu Verstopfungen der Leitungen führen kann, wird die Vermischung des Lösungsmittels S mit der Produkt-Schmelze in einem geschlossenen System durchgeführt, wobei darauf geachtet wird, dass das System Gaspolster-frei ist.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Mischeinrichtung 17, in der die Vermischung der Produkt-Schmelze M mit dem Lösungsmittel S erfolgt, ein Statikmischer ist. Derartige Statikmischer werden vielfach in der chemischen Synthese eingesetzt und sind beispielsweise in einem Artikel von Adolf Heierle "Statische Mischer - Wärmeaustauscher", in chemie-anlagen + verfahren 7/89 beschrieben. Die Vorteile eines Statikmischers sind im Hinblick auf das erfindungsgemässe Verfahren insbesondere dadurch gegeben, dass das System gaspolsterfrei ist. Zudem weist er keine bewegten Teile auf, ist gut reinigbar und kostengünstig. Anstelle eines Statikmischer könnte aber auch ein Rotor-Stator Mischersystem eingesetzt werden.

Die erzielbare Korngrösse des hergestellten Granulates kann durch Variation des Verhältnisses der Mengen des Lösungsmittels S und der Produkt-Schmelze verändert werden. Vorzugsweise wird das Mengenverhältnis derart eingestellt, dass Korngrössen des Granulates von etwa 0,15 mm bis etwa 1 mm, bei einer Schwankungsbreite von bis zu etwa  $\pm 0,3$  mm erreicht werden.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung von feinkörnigen Granulaten werden vorzugsweise polare Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Isopropanol oder Wasser eingesetzt. Die Rückgewinnung des Lösungsmittels S erfolgt beim Trockenvorgang des Granulats im Trockner 8. Dieser weist neben einem Inertgas-kreislauf 12 zum Bereitstellen von in einem Erhitzer 11 erwärmten Inertgas auch noch einen Filter 13, einen Kondensator 14 und einen Lösungsmittelabscheider 15 auf, mit Hilfe derer das im Trockner abgedampfte Lösungsmittel S auf bekannte Weise zurückgewonnen werden kann.

Durch die Vermischung der Produkt-Schmelze mit einem Lösungsmittel wird die Viskosität der Produkt-Schmelze stark verringert. Dadurch können auch viele hochviskose Produkt-Schmelzen in einem schnelllaufenden Mischer granuliert werden. Zudem wird durch die Vermischung der Produkt-Schmelze mit dem Lösungsmittel auch die Benetzungsfähigkeit der versprühten Produkt-Schmelze mit dem Pulver, Pulvergemisch bzw. Kristallinat deutlich erhöht, wodurch die Kristallisationszeit stark verringert wird. Daher ist das erfindungsgemässe Verfahren auch für die Granulation von Pro-

dukt-Schmelzen von Antioxidantien, Stabilisatoren oder Lichtschutzmitteln geeignet, welche unvermischt üblicherweise eine zu hohe Viskosität aufweisen. Durch die Unterkühlung des Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisches ist im schnelllaufenden Mischer eine Spontankristallisation gewährleistet. Dadurch wird eine Krustenbildung an den Wänden des schnelllaufenden Mischers verhindert und einer Verklumpung, die die Rohrleitungen verstopfen könnte, vorgebeugt. Die Temperaturführung des erfindungsgemässen Verfahren ist derart gewählt, dass eine unerwünschte Kristallisation in den Rohrleitungen oder im Kühler weitgehend ausgeschaltet ist.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist für ein- oder mehrkomponentige Pulver einsetzbar. Das heisst, es können neben reinen Substanzen auch Pulver-Mischungen in feinen Korngrössen granuliert werden. Die Komponenten der Pulver-Mischungen können vorgemischt oder in einem entsprechend verlängertem Mischteil direkt im schnelllaufenden Mischer gemischt werden. Dabei wird beispielsweise eine der Komponenten als Produkt-Schmelze vorgelegt, die mit dem Lösungsmittel vermischt wird, bevor sie vorzugsweise unterkühlt und im schnelllaufenden Mischer dosiert oder versprüht wird.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung feinkörniger Granulate, bei dem eine Produkt-Schmelze (M) aus einem Schmelzetank (2) vorzugsweise unterkühlt wird, und sodann in einem schnelllaufenden Mischer (5) dosiert oder versprüht wird und mit trockenem Pulver, Pulvermischungen oder auch zentrifugiertem und anschliessend gewaschenen Kristallinat (P) aus einem Silo (6) in Kontakt gebracht wird, wobei durch Kristallisation Granulat entsteht, welches aus dem schnelllaufenden Mischer (5) ausgetragen und anschliessend in einem Trockner (8), beispielsweise einem Fließbett- oder Wirbelschicht-trockner, getrocknet und/oder gekühlt wird und anschliessend dem Trockner (8) entnommen wird, dadurch gekennzeichnet, dass die Produkt-Schmelze (M) vor der Abkühlung mit einem Lösungsmittel (S) vermischt wird, und dadurch ihre Viskosität stark erniedrigt und ihre Benetzungsfähigkeit in Bezug auf das Pulver, das Kristallinat bzw. die Pulvermischungen (P) wesentlich erhöht wird, dass das Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisch vorzugsweise in den metastabilen Bereich der Löslichkeitskurve unterkühlt wird, sodass im schnelllaufenden Mischer (5) eine rasche Kristallisation einsetzt, und dass die Temperatur des Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisches

derart geregelt wird, dass das Gemisch am Sprühaustritt (20) im schnelllaufenden Mischer (5) nicht siedet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisch on-line durch Unterkühlung als übersättigte Lösung hergestellt wird, wobei das Produkt-Schmelze/Lösungsmittel Gemisch ausgehend von der Löslichkeitgleichgewichtstemperatur um bis zu etwa 70 ° C unterkühlt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der übersättigten Lösung niedriger als die Siedetemperatur des Lösungsmittels gehalten wird.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung der Produkt-Schmelze (M) und des Lösungsmittels (S) unter hohem Druck erfolgt, wobei ein Überdruck von etwa 0 bar bis etwa 5 bar gewählt wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung der Produkt-Schmelze (M) und des Lösungsmittels (S) in einem geschlossenen System ohne Gaspolster erfolgt.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Vermischung der Produkt-Schmelze (M) und des Lösungsmittels (S) in einem Statikmischer (5) erfolgt.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel (S) ein polares Lösungsmittel, beispielsweise Methanol, Isopropanol oder Wasser, eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Korngrösse des Granulats durch Variation des Verhältnisses der Mengen des Lösungsmittels (S) und der Produktschmelze (M) variiert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Mengen des Lösungsmittels (S) und der Produktschmelze (M) derart eingestellt wird, dass die Korngrösse des Granulats von etwa 0,15 mm bis etwa 1 mm beträgt.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die

Produktschmelze (M) ein Antioxidanz, ein Stabilisator oder ein Lichtschutzmittel ist.

11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch das Vermischen der Produkt-Schmelze (M) mit dem Lösungsmittel (S) die Viskosität der Produktschmelze von etwa 1.000 bis über 100.000 mPas bis auf etwa 30 bis 1.500 mPas verringert wird, und dass ihre Benetzungsfähigkeit in Bezug auf das Pulver, das Kristallinat bzw. die Pulvermischungen wesentlich erhöht wird.

5

10

15

20

25

30

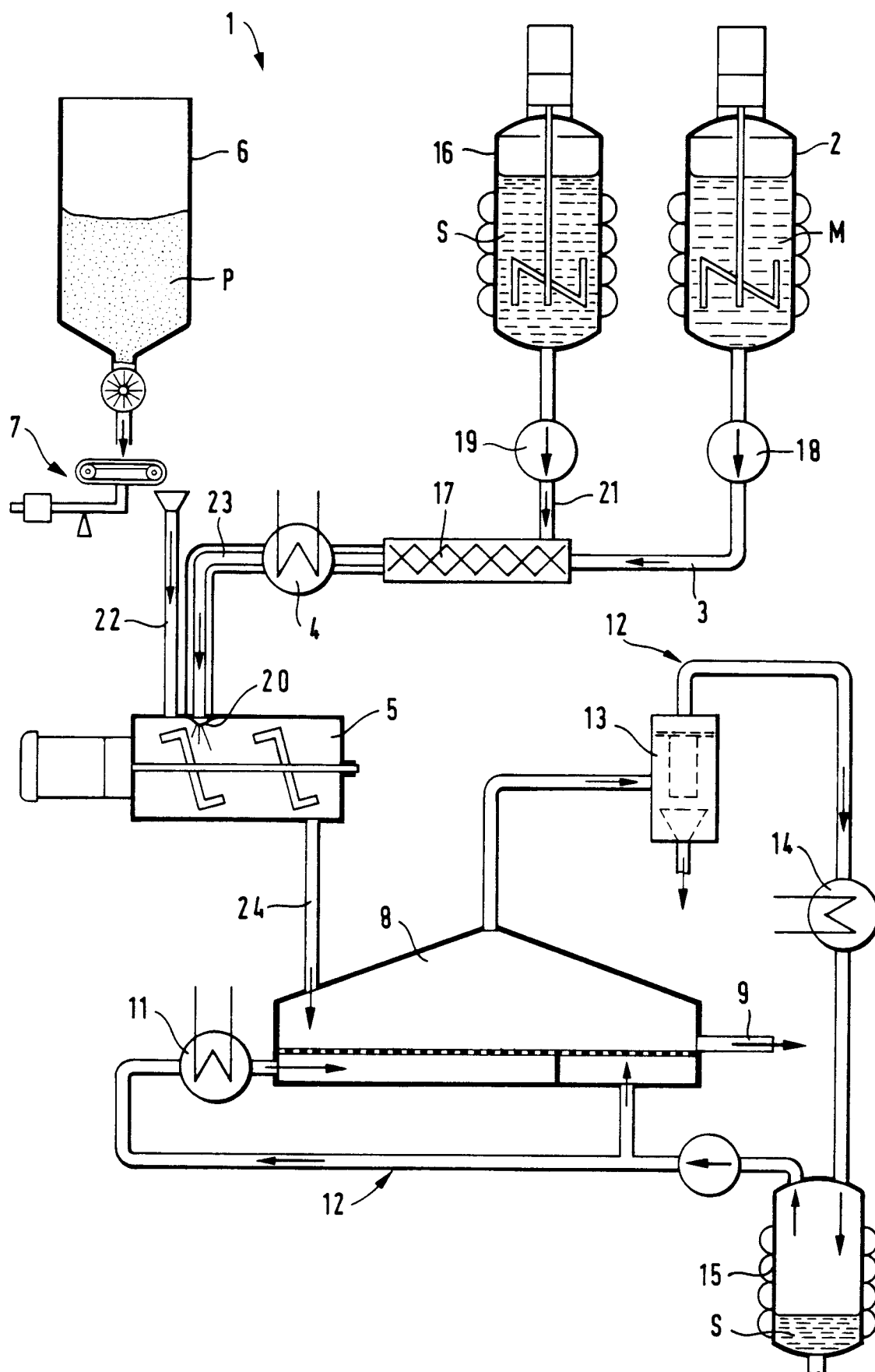
35

40

45

50

55





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0253

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	EP-A-0 264 049 (BAYER AG) * Anspruch 1; Abbildung 1; Beispiel 1 * ---	1,7-10	B01J2/00 B01J2/10
A	EP-A-0 403 431 (CIBA-GEIGY AG) * Seite 2, Zeile 19 - Zeile 23; Ansprüche 1,9-28 * ---	1-3,7,10	
A	WO-A-8 805 345 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) * Ansprüche 1-10; Abbildung 1 * ---	1	
A	FR-A-2 010 426 (QUARZWERKE GMBH) * Seite 3 - Seite 4; Abbildungen 1,2 * ---	1,5-8	
A	US-A-4 213 924 (SHIRLEY) -----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B01J
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08 SEPTEMBER 1993	Prüfer CUBAS ALCARAZ J.L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	